

**CATALYST AND METHOD FOR THE CARBONYLATION OF OXIRANES****Publication number:** WO2004012860**Publication date:** 2004-02-12**Inventor:** LUINSTRAL GERRIT (DE); MOLNAR FERENC (DE);  
RIEGER BERNHARD (DE); ALLMENDINGER MARKUS (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); LUINSTRAL GERRIT (DE); MOLNAR FERENC (DE); RIEGER BERNHARD (DE); ALLMENDINGER MARKUS (DE)**Classification:****- international:** *B01J31/12; B01J31/14; B01J31/20; C07D303/04; C07D305/12; B01J31/12; B01J31/16; C07D303/00; C07D305/00;* (IPC1-7): B01J31/20; B01J37/04; C07C51/10; C07C51/12; C07C67/37; C07D303/04; C07D305/12**- european:** B01J31/12Z; B01J31/14; B01J31/20; C07D303/04; C07D305/12**Application number:** WO2003EP08479 20030731**Priority number(s):** DE20021035317 20020801**Also published as:**EP1545773 (A1)  
US2005256320 (A1)  
EP1545773 (A0)  
DE10235317 (A1)**Cited documents:**GB1020575  
US3260738  
US4620033  
US6084124  
WO0212161  
more >>**Report a data error here****Abstract of WO2004012860**

The invention relates to the production of lactones by means of the catalytic carbonylation of oxiranes. According to the invention, the catalyst used is a catalyst system consisting of a) at least one cobalt compound as component A, and b) at least one metallic compound of general formula (I) as component B. In formula (I)  $MX_nR_n-x$ , M represents an alkaline earth metal or a metal pertaining to groups 3, 4, 12 or 13 of the periodic table, R represents hydrogen or a hydrocarbon radical which can be substituted on all of the carbon atoms except the carbon atom linked to M, X represents an anion, n represents a number corresponding to the valency of M, and x represents a number between 0 and n, the selection of n and x resulting in charge neutrality.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/012860 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 31/20**,  
37/04, C07C 51/12, 51/10, 67/37, C07D 305/12, 303/04

[NL/DE]; Burgstrasse 6, 68165 Mannheim (DE). **MOL-  
NAR, Ferenc** [DE/DE]; Keplerstrasse 5, 67346 Speyer  
(DE). **RIEGER, Bernhard** [DE/DE]; Buchenweg 19,  
89295 Oberelchingen (DE). **ALLMENDINGER, Markus**  
[DE/DE]; Sommerbergstrasse 23, 73326 Deggingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008479

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Juli 2003 (31.07.2003)

(74) Anwälte: **ISENBRUCK, Günter** usw.; Theodor-Heuss-  
Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

102 35 317.4 1. August 2002 (01.08.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LUINSTRA, Gerrit**

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR THE CARBONYLATION OF OXIRANES

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR CARBONYLIERUNG VON OXIRANEN

(57) Abstract: The invention relates to the production of lactones by means of the catalytic carbonylation of oxiranes. According to the invention, the catalyst used is a catalyst system consisting of a) at least one cobalt compound as component A, and b) at least one metallic compound of general formula (I) as component B in formula (I)  $MX_nR_{n-x}$ , M represents an alkaline earth metal or a metal pertaining to groups 3, 4, 12 or 13 of the periodic table, R represents hydrogen or a hydrocarbon radical which can be substituted on all of the carbon atoms except the carbon atom linked to M, X represents an anion, n represents a number corresponding to the valency of M, and x represents a number between 0 and n, the selection of n and x resulting in charge neutrality.

(57) Zusammenfassung: Die Herstellung von Lactonen erfolgt durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, wobei ein Katalysatorsystem aus a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B:  $MX_nR_{n-x}$  (I) mit der Bedeutung, M Erdalkalimetall oder Metall der Gruppen 3, 4 oder 12 oder 13 des Periodensystems der Elemente, R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, X Anion, n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht, x Zahl im Bereich von 0 bis n, wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt, als Katalysator eingesetzt wird.

WO 2004/012860 A1

5                    **Katalysator und Verfahren zur Carbonylierung von Oxiranen**

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, ein entsprechendes  
10   Katalysatorsystem und dessen Verwendung.

Die katalytische Carbonylierung von einfachen und substituierten Oxiranen ist an sich bekannt. Oft sind die Produkte nicht die erwünschten Lactone, oder die Reaktionsführung oder die Ausgangsstoffe lassen eine effiziente Herstellung oder Isolierung von Lactonen  
15   nicht zu. Häufig sind dabei die Verbindungen nur durch aufwendige und kostenintensive Synthesen zugänglich.

In der JP-A-09 169 753 ist die Carbonylierung von Epoxiden zu Lactonen in einem Durchlaufreaktor an  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  als Katalysator beschrieben. Die Umsätze betragen nur 30%.  
20   Dies bedeutet, dass zum Erreichen einer hohen Ausbeute und Reinheit des Lactons eine Trennungs- und Rückführungseinrichtung benötigt wird.

GB-A-1,020,575 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren von  $\beta$ -Lactonen. Kohlenmonoxid und ein 1,2-Epoxid werden zur Bildung eines  $\beta$ -Lactons als  
25   Zwischenprodukt umgesetzt. Dabei wird Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator eingesetzt. Zudem kann ein Promotor eingesetzt werden, der ausgewählt ist aus Metallhalogeniden wie Kaliumiodid und quarternären Ammoniumhalogeniden wie Tetraethylammoniumbromid. Die Ausbeuten an Lacton betragen jedoch weniger als 10%, die Hauptfraktionen der Produkte sind Polyhydroxypropionester. Zudem wird die Reaktion  
30   in einer komplizierten Weise mit mehreren Druckstufen gefahren.

EP-B-0 577 206 betrifft die Carbonylierung von Epoxiden an einem Katalysatorsystem aus einer Cobaltquelle und einer Hydroxy-substituierten Pyridinverbindung, insbesondere 3-Hydroxypyridin oder 4-Hydroxypyridin. Die Carbonylierung wird vorzugsweise in

- 2 -

Gegenwart einer Hydroxyverbindung wie Wasser oder Alkoholen durchgeführt. Die Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren sind relativ niedrig, und eine Isolierung der Lactone wird nicht beschrieben. Es wurde ferner beobachtet, dass nach Beenden der Carbonylierung eine Veränderung im Reaktionsgemisch eintritt. Innerhalb von 24 Stunden  
5 findet eine Polymerisation des Lactons statt. Hieraus ergibt sich, dass das Lacton in dem Reaktionsgemisch nicht unreaktiv ist. Es ist auch bekannt, dass Lactone unter dem Einfluss von Pyridinen polymerisiert werden können.

Chemistry Letters 1980, Seiten 1549 bis 1552 betrifft die Umsetzung von Epoxiden mit  
10 Kohlenmonoxid an einem Rhodiumkomplex als Katalysator. Die Ausbeuten betragen maximal 70%.

In J. Org. Chem. 2001, 66, Seiten 5424 bis 5426 ist die Synthese von  $\beta$ -Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden an Cobalt und Lewissäure-Katalysatoren beschrieben. Als  
15 Katalysator wird ein System aus  $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  eingesetzt. Die Ausbeuten liegen zwischen 7 und 86%. Die Reaktionsdauer beträgt jedoch 7 bis 24 Stunden, und der Einsatz von großen Katalysatormengen ist notwendig.

In J. Am. Chem. Soc. 124, No. 7, 2002, Seiten 1174 bis 1175 ist die Herstellung von  $\beta$ -  
20 Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden beschrieben. Als Katalysator wird ein Gemisch aus einem Salz von Aluminiumsalzen und einem Tetracarbonylcobaltat eingesetzt. Die Handhabung und die Synthese der Aluminiumverbindung sind aufwendig, so dass das Verfahren nicht großtechnisch durchgeführt werden kann.

25 Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines unaufwendigen und effizienten Verfahrens für die Herstellung von Lactonen durch Carbonylierung von Epoxiden. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung eines geeigneten Katalysatorsystems für diese Umsetzung.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

- 35 a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und  
b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B

- 3 -



(I)

5 mit der Bedeutung

- M Erdalkalimetall oder Metall der Gruppen 3, 4 oder vorzugsweise 12  
oder 13 des  
Periodensystems der Elemente,
- 10 R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer am mit M  
verbundenen  
Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,
- X Anion
- n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,
- 15 x Zahl im Bereich von 0 bis n,

wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt,

als Katalysator eingesetzt wird.

20

Die Erfindung wird ferner gelöst durch einen wie vorstehend definierten Katalysator, mit Ausnahme der Kombination  $Al(C_2H_5)_3/Co(acac)_3$ .

25 Das Katalysatorsystem  $Al(C_2H_5)_3/Co(acac)_3$  ist bereits in Die Makromolekulare Chemie 89, 1965, Seiten 263 bis 268 beschrieben. Die Literaturstelle befasst sich mit der Copolymerisation von Kohlenmonoxid mit Alkylenoxiden. Die Bildung von Lactonen wird nicht beschrieben.

30 Lactone sind wertvolle Verbindungen zur Herstellung von bioabbaubaren Polyestern, s. beispielsweise EP-A-0 688 806. Diese Polyester finden vielfältige Anwendung, beispielsweise als Polyol bei der Polyurethanherstellung oder als Werkstoff.

35 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass eine Kombination von Cobaltverbindungen, insbesondere in einem niedrigen Oxidationszustand, und Metallverbindungen für die schonende Carbonylierung von Oxiranen zu Lactonen ein effizientes Katalysatorsystem bilden.

Im erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatorsystem liegen vorzugsweise 0,1 bis 1000 mol, besonders bevorzugt 1 bis 100 mol der Komponente B pro mol der Komponente A vor.

5

Vorzugsweise ist die Komponente A so gewählt, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt. Dies bedeutet, dass als Komponente A direkt eine Cobaltcarbonylverbindung eingesetzt werden kann, oder es kann eine Verbindung eingesetzt werden, die unter den Umsatzbedingungen in eine Cobaltcarbonylverbindung umgewandelt wird.

10

R ist vorzugsweise Wasserstoff oder  $C_{1-32}$ -Alkyl,  $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_{3-20}$ -Cycloalkyl,  $C_{6-18}$ -Aryl,  $C_{7-20}$ -Aralkyl oder  $C_{7-20}$ -Alkaryl, wobei außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten vorliegen können. R ist vorzugsweise Wasserstoff oder eine monoanionische Hydrocarbylgruppe, beispielsweise  $C_{1-32}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,  $C_{2-20}$ -Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl,  $C_{3-20}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentadienyl oder Cyclohexyl,  $C_{6-18}$ -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und  $C_{7-20}$ -Arylalkyl, z.B. Benzyl (bevorzugte Hydrocarbylgruppe ist Alkyl, besonders bevorzugte Hydrocarbylgruppen sind Methyl oder Ethyl),

15

20

X = Anion, wie Halogenid (außer Fluor), Sulfonat, Oxid,  $C_{1-32}$ -Alkoxid, Amid; bevorzugte Anionen sind Halogenid oder Alkoxid, besonders bevorzugt sind Chlorid oder  $C_{1-12}$ -Alkoxid,

25

wobei n dem Oxidationszustand OZ bzw. der Wertigkeit des Metalls entspricht, x kleiner ist oder den gleichen Wert wie n hat und nicht negativ ist (Für jeden Oxidligand gilt  $x = x + 1$ ).

30

Vorzugsweise ist Komponente B  $AlCl_xR_{3-x}$  mit x Zahl von 0 bis 3 und R  $C_{1-6}$ -Alkyl. Die Zahlen n und x können dabei ganze oder gebrochene Zahlenwerte darstellen. Gebrochene Zahlenwerte können sich bei einem Gemisch entsprechender Verbindungen ergeben.

35

Gegebenenfalls kann Komponente A oder B auch einen neutralen Donor L in der Koordinationssphäre binden. Donor L ist im Allgemeinen eine neutrale Verbindung mit Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphoratomen, wie Ether, Carbonate, Ketone, Sulfoxide,

Amine, Amide, Phosphane, Nitro- oder Nitril- etc. Funktionalitäten. Donor L kann auch ein Olefin oder Aromat sein.

Selbstverständlich können auch Mischungen von mehreren unterschiedlichen  
5 Komponenten B und/oder A als Katalysatorsystem benutzt werden.

Besonders bevorzugt ist die Kombination von Dicobaltoctacarbonyl und Trimethylaluminium oder Dicobaltoctacarbonyl und Triethylaluminium oder  
10 Dicobaltoctacarbonyl und Tri(sec-Butyl)aluminium, oder Dicobaltoctacarbonyl und Trisisopropoxyaluminium.

Die Carbonylierung wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Allerdings wird auch bei einem Kohlenmonoxiddruck von einer  
15 Atmosphäre Produktbildung beobachtet. Der Druck wird im Allgemeinen generiert durch CO-Gas. Dieser Druck kann in bestimmten Fällen auch partial durch ein inertes Medium wie Argon, Stickstoff generiert werden. Die Drücke liegen dabei zwischen 1 und 250 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 bar. Die Reaktion kann allgemein bei Temperaturen zwischen -10 und 200 °C durchgeführt werden. Die bevorzugte Temperatur liegt zwischen 20 und 150 °C, besonders bevorzugt zwischen  
20 40 und 110 °C.

Die Carbonylierung von Epoxiden kann sowohl absatzweise als auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Sie kann sowohl in der Gasphase als auch in einem inerten Reaktionsmedium durchgeführt werden. Dieses Medium ist im  
25 Allgemeinen eine Flüssigkeit. Diese sind übliche Lösungsmittel wie Ether, Diglyme, Triglyme, Tetraglyme, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Octan, Isopar, Benzol, Toluol, Xylol, Decalin; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlorethan, Dichlorbenzol oder polare Lösungsmittel wie DMF, DMSO, Ester, Nitrile, Nitroverbindungen, Ketone oder sogenannte ionische Flüssigkeiten. Bevorzugte Lösungsmittel sind DME, Diglyme, Dichlormethan. Auch kann das Oxiran als  
30 Reaktionsmedium verwendet werden.

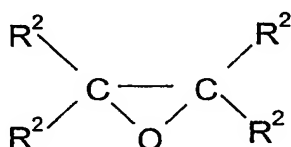
Zur weiteren Aktivierung des Katalysatorsystems können Donorliganden hinzugegeben werden, wie Phosphane oder Nitrile. Indem man die Katalysatorkomponenten (z.B. Cobalt  
35 und Alkylverbindung) auf ein partikuläres Trägermaterial, z.B. Silica oder Aluminiumoxid



- 6 -

aufbringt, ist auch eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung im Sinne einer Gasphasencarbonylierung möglich.

Als Oxiranverbindungen sind Ethylenoxid sowie substituierte Epoxide geeignet. Hierbei  
 5 handelt es sich üblicherweise um solche Verbindungen, die unter die folgende allgemeine Formel (II) fallen:



(II)

10 Darin bedeuten die Reste  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitrogruppe - $\text{NO}_2$ , Cyanogruppe - $\text{CN}$ , Estergruppe - $\text{COOR}^3$  oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 32 C-Atomen, die substituiert sein kann. In einer Verbindung (II) können die Reste  $\text{R}^2$  vollständig oder teilweise übereinstimmen oder auch vier unterschiedliche Reste darstellen.  $\text{R}^3$  kann  $\text{C}_{1-12}$ -Alkyl, Aryl sein.

15 Bevorzugt wird auf geminal substituierte Epoxide, besonders bevorzugt auf ausschließlich in 1-Position substituierte Epoxide zurückgegriffen.

Geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise  $\text{C}_{1-32}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, i-  
 20 oder n-Propyl, i-, n- oder t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,  $\text{C}_{2-20}$ -Alkenyl wie Propenyl oder Butenyl,  $\text{C}_{3-20}$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  $\text{C}_6-18$ -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, und  $\text{C}_{7-20}$ -Arylalkyl, z.B. Benzyl. Dabei können zwei Reste  $\text{R}^2$ , falls sie sich an verschiedenen C-Atomen der Epoxygruppe befinden, miteinander verbrückt sein und so eine  $\text{C}_{3-20}$ -Cycloalkylengruppe bilden.

25 Als Substituenten, mit denen die  $\text{C}_{1-32}$ -Kohlenwasserstoffgruppe wie auch vorstehend R substituiert sein kann, kommen insbesondere folgende Gruppen in Betracht: Halogen, Cyano, Nitro, Thioalkyl, tert.-Amino, Alkoxy, Aryloxy, Arylalkyloxy, Carbonyldioxyalkyl, Carbonyldioxyaryl, Carbonyldioxyarylalkyl, Alkoxycarbonyl,  
 30 Aryloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Arylalkylcarbonyl, Alkylsulfinyl, Arylsulfinyl, Arylalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und Arylalkylsulfonyl.

Bevorzugt verwendet man als Oxiranverbindung Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1-Butenoxid, BuO), Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid (CHO), Cycloheptenoxid, 2, 3-Epoxypropylphenylether, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, i-Butenoxid (IBO), Styroloxid oder Acryloxide. Besonders bevorzugt verwendet man Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid oder i-Butenoxid, ganz besonders bevorzugt Ethylenoxid und Propylenoxid oder deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Oxiranverbindungen können z.B. über dem Fachmann bekannte Epoxidierungen von endständigen Olefinen gewonnen werden. Verläuft die Epoxidierung stereounspezifisch, so ist eine Racematspaltung vorzunehmen. Methoden zur Racematspaltung, z.B. mittels HPLC-Chromatographie mit chiralem Säulenmaterial, sind dem Fachmann bekannt. Vorteilhafterweise stellt man die Oxiranverbindung ausgehend von einem endständigen Olefin über etablierte stereoselektive Verfahren unmittelbar in enantiomerenreiner oder in optisch angereicherter Form dar. Ein geeignetes Verfahren ist z.B. die so genannte Sharpless-Epoxidierung (s. auch J. Am. Chem. Soc. 1987 (109), S. 5765 ff. und 8120 ff.; sowie "Asymmetric Synthesis", Hrsg. J.D. Morrison, Academic Press, New York, 1985, Band 5, Kapitel 7 und 8).

Des weiteren gelangt man über bei Jacobsen et al., Tetrahedron Lett. 1997, 38, Seiten 773 bis 776; und J. Org. Chem. 1998, 63, Seiten 6776 bis 6777, beschriebene Verfahren, die auch großtechnisch einfach durchzuführen sind, ausgehend von endständigen Olefinen bzw. racemischen terminalen Epoxiden zu optisch angereicherten Oxiranverbindungen (siehe auch Acc. Chem. Res. 2000, 33, Seiten 421 bis 431).

Es ist auch möglich, optisch angereicherte Oxiranverbindungen dadurch herzustellen, dass man zur enantiomerenreinen Oxiranverbindung das Racemat in entsprechender Menge beimengt.

Als Verbindungen mit endständiger Doppelbindung kommen grundsätzlich alle Olefine dieser Verbindungsklasse in Betracht, z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen.

Im Allgemeinen geht man bei der Reaktionsführung so vor, dass zunächst die Cobaltkomplexe (A) und die z.B. Alkylverbindungen (B) einzeln, gleichzeitig oder vorgemischt, gegebenenfalls unter Kühlung, in das Reaktionsgefäß gegeben werden. Auch

die Oxiranverbindung kann gegebenenfalls bereits der Lösung/Suspension der Katalysatorkomponenten beigemischt werden, bevor diese in das Reaktionsgefäß überführt wird. Des weiteren kann die Oxiranverbindung auch direkt in das Reaktionsgefäß eingebracht werden. Bevorzugt wird die Carbonylierung unter inerten Bedingungen, d.h. in  
5 Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luft, durchgeführt.

Abbruch, Trennung und Aufreinigung der Lactone können nach allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden. Beispielsweise lässt sich das Lacton durch Destillation oder Kristallisation auf einfache Weise isolieren.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich ausgehend von enantiomerenreinen Oxiranverbindungen entsprechende 3-Hydroxypropionsäurelactone erhalten. Werden in optisch angereicherter Form vorliegende Oxiranverbindungen eingesetzt, gelangt man zu Lactonen, wobei der Grad an optischer Reinheit unmittelbar mit dem Grad im Oxiran  
15 korrespondiert. Ausgehend von so hergestellten Lactonen läßt sich das thermoplastische Eigenschaftsprofil der biologisch abbaubaren Polymerklasse herstellen, dessen Eigenschaften sehr einfach und gezielt für gewünschte Anwendungen eingestellt werden können.

20 Die Vorteile der Erfindung zeigen sich in der einfachen Fahrweise, sowie in der hohen Aktivität und Produktivität der Carbonylierungskatalyse und der kommerziell erhältlichen Katalysatorkomponenten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß  
25 eingesetzten Katalysators durch Vermischen der Komponenten A und B. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysators in Carbonylierungsreaktionen.

#### Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien stammen von Fluka, Aldrich bzw. Merck und wurden ohne  
30 weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösemittel wurden trocken über Molsieb erhalten und vor Verwendung jeweils entgast. Die Al-Alkyl Verbindungen wurden als Lösungen in Toluol eingesetzt.

#### Analytik

35 NMR-Spektren wurden auf einem AMX400 von Bruker gemessen. Die IR-Messungen (KBr oder direkt als Lösung) wurden auf den Geräten IFS 113V und IFS 66V von Bruker

durchgeführt. Für Online-IR Untersuchungen zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurde mit einem ReactIR™ (SiComp™ Dippersystem) von Mettler Toledo in einem 250 ml Büchi Reaktor gearbeitet.

5 **Allgemeine Verfahrensweise:**

Zu Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (1 äq.) in Diglyme gab man bei 0 °C unter einer Argonatmosphäre die gewünschte Menge an Epoxid (s.a. Tabellen 1 bis 4). Abschließend wurde eine Verbindung des Typs B (1-6 äq.) zugegeben (s.a. Tabelle 1 bis 4).

- 10 Zur Befüllung des Stahlautoklaven (100 oder 250 ml) wurde zunächst evakuiert, die Beschickung erfolgte unter Argon-Gegenstrom. Nach Überführung in den Stahlautoklaven wurde ein Kohlenmonoxidruck von 10-65 bar eingestellt, und die Carbonylierung wurde über einen vorgegebenen Zeitraum bei Temperaturen von 75 - 105 °C gehalten. Die Carbonylierung wurde durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck abgebrochen, die
- 15 erhaltene Reaktionslösung nach Abkühlen auf 0 °C aus dem Autoklaven entnommen und analysiert. Zur Katalysatorabtrennung kann die erhaltene Lösung in ein Gemisch aus Diethylether/Pentan gegeben werden. Durch Filtration über Kieselgel werden der Katalysator sowie geringste Polymeranteile abgetrennt, eine anschließende destillative Trennung des Filtrats ergibt das Lacton in Reinform.

20

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

**Beispiele**

25 Beispiel 1:

- Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (260 mg) wird in 16 ml Diglyme gelöst, die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und 8 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von 0,77 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol wird die Reaktionslösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einen 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse überführt. Die
- 30 Carbonylierungsreaktion wird für 5 Stunden unter 60 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von >95% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

35

Beispiel 2:

In einem 250ml Stahlautoklaven mit IR-Sonde wird unter Argon bei 0 °C Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (780 mg) in 50 ml Diglyme gelöst, und 26 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von 7 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol werden 60 bar CO aufgepresst. Die Carbonylierungsreaktion wird für 2 Stunden unter 60 bar CO bei 95 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von >95% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

Beispiel 3:

In einem 250ml Stahlautoklaven mit IR-Sonde wird unter Argon bei 0 °C Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (780 mg) in 50 ml Diglyme gelöst, und 26 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von 7 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol werden 10 bar CO aufgepresst. Die Carbonylierungsreaktion wird für 4 Stunden unter 10 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Zum Abbrechen der Reaktion wird der Druck auf Umgebungsdruck abgelassen, und es wird auf 0 °C gekühlt. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von >95% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

Beispiel 4:

Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (130 mg) wird in 8 ml Diglyme gelöst, die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und 7 ml Butyloxiran werden zugefügt. Nach Zugabe von 0,39 ml einer 2N Lösung von  $\text{Me}_3\text{Al}$  in Toluol wird die Reaktionslösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einen 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse überführt. Die Carbonylierungsreaktion wird für 14 Stunden unter 60 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine ca. 70%ige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil im Produkt von > 75%.

Beispiel 5:

Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2\text{CO}_8$  (130 mg) und Tetraethylammonium-Cobaltcarbonylat  $\text{Et}_4\text{NCo}(\text{CO})_4$  (232 mg) werden in 10 ml Diglyme gelöst, die Lösung wird auf 0 °C gekühlt, und 6 ml Propylenoxid werden zugefügt. Nach Zugabe von Aluminiumisopropoxid  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  wird die Reaktionslösung unter Ausschluss von

Feuchtigkeit und Sauerstoff in einen 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse überführt. Die Carbonylierungsreaktion wird für 16 Stunden unter 60 bar CO bei 75 °C durchgeführt. Der Abbruch der Carbonylierungsreaktion erfolgt durch Druckverminderung auf Umgebungsdruck und Kühlung auf 0 °C. Die Analyse (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) einer entnommenen Probe ergibt eine nahezu vollständige Carbonylierung des Epoxids und einen Lactonanteil von > 85% (Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und Aceton).

In der nachfolgenden Tabelle werden weitere Experimente zusammengefasst, die zeigen, dass hohe Umsätze in kurzer Zeit mit diversen Kombinationen von Cobaltverbindungen und Komponente B erzielt werden.

**Tabelle 1: Variation der Al-Komponente**

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 96%
2	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Et <sub>3</sub> Al (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 91%
3	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) (i-Butyl) <sub>3</sub> -Al (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 87%
4	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (4äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 4h	Umsatz 100% Lacton 92%
5	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Me <sub>3</sub> Al (6äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 3h	Umsatz 100% Lacton 88%
6	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) EtCl <sub>2</sub> Al (2äq.)	PO (160 äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 5h	Umsatz 100% Lacton 85%
7	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) Et <sub>2</sub> ClAl ClEt <sub>2</sub> Al (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/5 h	Umsatz 100% Lacton 90%
8	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.) MAO (2äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 20h	Umsatz 90% Lacton 80%
9	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (0,5äq.) Et <sub>4</sub> NCo(CO) <sub>4</sub> (1äq.) (i-PrO) <sub>3</sub> Al (1äq.)	PO (120äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 16h	Umsatz 100% Lacton 87%

Alle Beispiele aus Tabelle 1 wurden in einem 100ml Stahlautoklaven mit Glashölse durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteil wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

5

**Tabelle 2: Druckvariation**

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
10	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 80 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 90%
11	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 60 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>2</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 93%
12	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 40 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 92%
15 13	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 20 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 91%
14	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	75 °C/ 10 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 5h	Lacton 92%

20 Alle Beispiele aus Tabelle 2 wurden in einem 250 ml Stahlautoklaven ohne Glashölse, mit IR-Reaktionskontrolle durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteile wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

25 **Tabelle 3: Temperaturvariation**

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
15	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160 äq.)	95° C/ 60 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 2h	Lacton 92%
30 16	Co <sub>2</sub> CO <sub>8</sub> (1äq.)	PO (160äq.)	105 °C/ 60 bar CO/	Umsatz 100%
	Me <sub>3</sub> Al (4äq.)		Diglyme/ 1h	Lacton 91%

Alle Beispiele aus Tabelle 3 wurden in einem 250ml Stahlautoklaven ohne Glashölse, mit IR-Reaktionskontrolle durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteile wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.

35

Tabelle 4: Variation des Epoxid/Katalysator Verhältnisses

Nr.	Katalysator	Epoxid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
5	17 $\text{Co}_2\text{CO}_8$ (1äq.) $\text{Me}_3\text{Al}$ (2äq.)	PO (300äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 10 h	Umsatz 100% Lacton 92%
18	$\text{Co}_2\text{CO}_8$ (1äq.) $\text{Me}_3\text{Al}$ (4äq.)	PO (600äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 7h	Umsatz 100% Lacton 94%
10	19 $\text{Co}_2\text{CO}_8$ (1äq.) $\text{Me}_3\text{Al}$ (4äq.)	PO (1200äq.)	75 °C/ 60 bar CO/ Diglyme/ 16 h	Umsatz 80% Lacton 90%

Alle Beispiele aus Tabelle 4 wurden in einem 100 ml Stahlautoklaven mit Glashülse durchgeführt; Umsätze und Lacton-Anteile wurden mit Hilfe von NMR-Messungen aus einer entnommenen Probe ermittelt; Nebenprodukte sind Polyhydroxybutyrat und in geringen Mengen Aceton.



## Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung von Lactonen durch katalytische Carbonylierung von Oxiranen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysatorsystem aus

a) mindestens einer Cobaltverbindung als Komponente A und

10 b) mindestens einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (I) als Komponente B



(I)

15 mit der Bedeutung

M Erdalkalimetall oder Metall der Gruppen 3, 4 oder 12 oder 13 des Periodensystems der Elemente,

20 R Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, der außer am mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

X Anion

n Zahl, die der Wertigkeit von M entspricht,

25 x Zahl im Bereich von 0 bis n,

wobei n und x so gewählt sind, dass sich Ladungsneutralität ergibt,

als Katalysator eingesetzt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A so gewählt ist, dass unter Umsetzungsbedingungen eine Cobaltcarbonylverbindung vorliegt.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) M Al, Mg, Zn oder Sn bedeutet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der  
allgemeinen Formel (I) R Wasserstoff oder C<sub>1-32</sub>-Alkyl, C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, C<sub>3-20</sub>-  
Cycloalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Aralkyl oder C<sub>7-20</sub>-Alkaryl bedeutet, wobei außer am  
mit M verbundenen Kohlenstoffatom an den Kohlenstoffatomen Substituenten  
vorliegen können,  
und/oder X Cl, Br, I, Sulfonat, Oxid, C<sub>1-32</sub>-Alkoxid oder Amid bedeutet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
Komponente B AlCl<sub>x</sub>R<sub>3-x</sub> ist mit x Zahl von 0 bis 3 und R C<sub>1-6</sub>-Alkyl.
6. Katalysator, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert ist, mit Ausnahme der  
Kombination Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/Co(acac)<sub>3</sub>.
7. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 6 durch Vermischen  
der Komponenten A und B.
8. Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 6 in Carbonylierungsreaktionen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/08479

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/20 - B01J37/04 - C07C51/12 - C07C51/10 - C07C67/37 -  
C07D305/12 - C07D303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>GETZLER Y D Y L ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES: A HIGHLY ACTIVE AND SELECTIVE CATALYST FOR EPOXIDE CARBONYLATION"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US,</p> <p>vol. 124, no. 7, 2002, pages 1174-1175, XP002258049</p> <p>ISSN: 0002-7863</p> <p>cited in the application</p> <p>page 1175, left-hand column; figure 1; examples 1,6-10; table 1</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2003

Date of mailing of the international search report

20/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat .pplication No

PCT/EP 03/08479

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>LEE J T ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES BY THE REGIOSELECTIVE, COBALT AND LEWIS ACID CATALYZED CARBONYLATION OF SIMPLE AND FUNCTIONALIZED EPOXIDE"</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 66, no. 17, 2001, pages 5424-5426, XP002258050 ISSN: 0022-3263 cited in the application *GLEICHUNG 1* page 5426, right-hand column; table 1 page 5424, right-hand column, last paragraph -page 5425, left-hand column, last paragraph</p>	1-8
X,P	<p>MAHADEVAN V ET AL: "LEWIS ACID!+Co(CO)4!- COMPLEXES: A VERSATILE CLASS OF CATALYSTS FOR CARBONYLATIVE RING EXPANSION OF EPOXIDES AND AZIRIDINES"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 41, no. 15, 2002, pages 2781-2784, XP002258051 ISSN: 0570-0833 cited in the application *SCHEMA 1* page 2781, right-hand column page 2783, left-hand column</p>	1-8
X,P	<p>MOLNAR F ET AL: "MULTISITE CATALYSIS: A MECHANISTIC STUDY OF BETA-LACTONE SYNTHESIS FROM EPOXIDES AND CO-INSIGHTS INTO A DIFFICULT CASE OF HOMOGENEOUS CATALYSIS"</p> <p>CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, vol. 9, no. 6, 2003, pages 1273-1280, XP002258052 ISSN: 0947-6539 cited in the application page 1279, right-hand column, paragraph 2; tables 2,4,6 page 1274, right-hand column -page 1275, left-hand column</p>	1-8
X	<p>GB 1 020 575 A (ICI LTD) 23 February 1966 (1966-02-23) cited in the application page 1, right-hand column, line 53 - line 60; example 1 page 2, left-hand column, line 4 - line 8</p>	1-8

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/EP 03/08479

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FURUKAWA J ET AL: "COPOLYMERIZATION OF CARBON MONOXIDE WITH ALKYLENE OXIDE" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, HUTHIG UND WEPF VERLAG, BASEL, CH, vol. 89, 1965, pages 263-268, XP009001879 ISSN: 0025-116X cited in the application page 264; figure 2 ----	1-8
X	US 3 260 738 A (FISCHER RUDOLPH F ET AL) 12 July 1966 (1966-07-12) column 1, line 45 - line 53 column 4, line 14 - line 25 column 3, line 16 - line 17 column 4, line 63 - line 65 ----	6-8
A	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE ; Citation Number 5952122; Reaction IDs 4080694, XP002258053 abstract & KOWALCZUK M ET AL: "SYNTHEIS OF NEW GLYCIDYLOXYPROPIOLACTONES" POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 55, no. 9, 1981, pages 1965-1967, ----	1-8
X	US 4 620 033 A (KONDO TAKAO ET AL) 28 October 1986 (1986-10-28) *GLEICHUNG 3* column 3 -column 5; example 7 ----	6-8
X	US 6 084 124 A (SLAUGH LYNN HENRY ET AL) 4 July 2000 (2000-07-04) column 2, line 39 - line 55; claim 1 ----	6-8
A	WO 02 12161 A (HENDERSON RICHARD KEVIN ;KVAERNER PROCESS TECH LTD (GB); WALKER AN) 14 February 2002 (2002-02-14) page 5, line 17 - line 28; claims 17-20 page 10, line 32 -page 11, line 6 ----	1-8
P,X	WO 03 050154 A (CORNELL RES FOUNDATION INC) 19 June 2003 (2003-06-19) page 26, last paragraph -page 27, paragraph 1; claims 1,3,5; table 4 -----	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internati  
 pplication No  
 PCT/EP 03/08479

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1020575	A	23-02-1966	NONE	
US 3260738	A	12-07-1966	NONE	
US 4620033	A	28-10-1986	JP 1207758 C	29-05-1984
			JP 57175140 A	28-10-1982
			JP 58039808 B	01-09-1983
			JP 1263068 C	16-05-1985
			JP 58013539 A	26-01-1983
			JP 59040374 B	29-09-1984
			DE 3264875 D1	29-08-1985
			EP 0065817 A1	01-12-1982
US 6084124	A	04-07-2000	AU 3140299 A	23-08-1999
			WO 9940057 A1	12-08-1999
WO 0212161	A	14-02-2002	EP 1179524 A1	13-02-2002
			AU 7859301 A	18-02-2002
			WO 0212161 A1	14-02-2002
WO 03050154	A	19-06-2003	WO 03050154 A2	19-06-2003
			US 2003162961 A1	29-08-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen

PCT/EP 03/08479

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J31/20 B01J37/04 C07C51/12 C07C51/10 C07C67/37  
C07D305/12 C07D303/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>GETZLER Y D Y L ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES: A HIGHLY ACTIVE AND SELECTIVE CATALYST FOR EPOXIDE CARBONYLATION"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US,</p> <p>Bd. 124, Nr. 7, 2002, Seiten 1174-1175, XP002258049</p> <p>ISSN: 0002-7863</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 1175, linke Spalte; Abbildung 1; Beispiele 1,6-10; Tabelle 1</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Härtinger, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat s Aktenzeichen

PCT/EP 03/08479

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>LEE J T ET AL: "SYNTHESIS OF BETA-LACTONES BY THE REGIOSELECTIVE, COBALT AND LEWIS ACID CATALYZED CARBONYLATION OF SIMPLE AND FUNCTIONALIZED EPOXIDE"</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 66, Nr. 17, 2001, Seiten 5424-5426, XP002258050</p> <p>ISSN: 0022-3263</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>*GLEICHUNG 1*</p> <p>Seite 5426, rechte Spalte; Tabelle 1</p> <p>Seite 5424, rechte Spalte, letzter Absatz</p> <p>-Seite 5425, linke Spalte, letzter Absatz</p> <p>---</p>	1-8
X,P	<p>MAHADEVAN V ET AL: "LEWIS ACID!+'Co(CO)4!- COMPLEXES: A VERSATILE CLASS OF CATALYSTS FOR CARBONYLATIVE RING EXPANSION OF EPOXIDES AND AZIRIDINES"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 41, Nr. 15, 2002, Seiten 2781-2784, XP002258051</p> <p>ISSN: 0570-0833</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>*SCHEMA 1*</p> <p>Seite 2781, rechte Spalte</p> <p>Seite 2783, linke Spalte</p> <p>---</p>	1-8
X,P	<p>MOLNAR F ET AL: "MULTISITE CATALYSIS: A MECHANISTIC STUDY OF BETA-LACTONE SYNTHESIS FROM EPOXIDES AND CO-INSIGHTS INTO A DIFFICULT CASE OF HOMOGENEOUS CATALYSIS"</p> <p>CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, Bd. 9, Nr. 6, 2003, Seiten 1273-1280, XP002258052</p> <p>ISSN: 0947-6539</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 1279, rechte Spalte, Absatz 2; Tabellen 2,4,6</p> <p>Seite 1274, rechte Spalte -Seite 1275, linke Spalte</p> <p>---</p>	1-8
X	<p>GB 1 020 575 A (ICI LTD)</p> <p>23. Februar 1966 (1966-02-23)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 1, rechte Spalte, Zeile 53 - Zeile 60; Beispiel 1</p> <p>Seite 2, linke Spalte, Zeile 4 - Zeile 8</p> <p>---</p>	1-8

-/--



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal s Aktenzeichen

PCT/EP 03/08479

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FURUKAWA J ET AL: "COPOLYMERIZATION OF CARBON MONOXIDE WITH ALKYLENE OXIDE" MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, HUTHIG UND WEPF VERLAG, BASEL, CH, Bd. 89, 1965, Seiten 263-268, XP009001879 ISSN: 0025-116X in der Anmeldung erwähnt Seite 264; Abbildung 2 ----	1-8
X	US 3 260 738 A (FISCHER RUDOLPH F ET AL) 12. Juli 1966 (1966-07-12) Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 53 Spalte 4, Zeile 14 - Zeile 25 Spalte 3, Zeile 16 - Zeile 17 Spalte 4, Zeile 63 - Zeile 65 ----	6-8
A	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! Beilstein Institut zur Förderung der Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am Main, DE ; Citation Number 5952122; Reaction IDs 4080694, XP002258053 Zusammenfassung & KOWALCZUK M ET AL: "SYNTHEIS OF NEW GLYCIDYLOXYPROPIOLACTONES" POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, Bd. 55, Nr. 9, 1981, Seiten 1965-1967, ----	1-8
X	US 4 620 033 A (KONDO TAKAO ET AL) 28. Oktober 1986 (1986-10-28) *GLEICHUNG 3* Spalte 3 -Spalte 5; Beispiel 7 ----	6-8
X	US 6 084 124 A (SLAUGH LYNN HENRY ET AL) 4. Juli 2000 (2000-07-04) Spalte 2, Zeile 39 - Zeile 55; Anspruch 1 ----	6-8
A	WO 02 12161 A (HENDERSON RICHARD KEVIN ;KVAERNER PROCESS TECH LTD (GB); WALKER AN) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Seite 5, Zeile 17 - Zeile 28; Ansprüche 17-20 Seite 10, Zeile 32 -Seite 11, Zeile 6 ----	1-8
P,X	WO 03 050154 A (CORNELL RES FOUNDATION INC) 19. Juni 2003 (2003-06-19) Seite 26, letzter Absatz -Seite 27, Absatz 1; Ansprüche 1,3,5; Tabelle 4 -----	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic ☐ Zeichen  
PCT/EP 03/08479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1020575	A	23-02-1966	KEINE		
US 3260738	A	12-07-1966	KEINE		
US 4620033	A	28-10-1986	JP	1207758 C	29-05-1984
			JP	57175140 A	28-10-1982
			JP	58039808 B	01-09-1983
			JP	1263068 C	16-05-1985
			JP	58013539 A	26-01-1983
			JP	59040374 B	29-09-1984
			DE	3264875 D1	29-08-1985
			EP	0065817 A1	01-12-1982
US 6084124	A	04-07-2000	AU	3140299 A	23-08-1999
			WO	9940057 A1	12-08-1999
WO 0212161	A	14-02-2002	EP	1179524 A1	13-02-2002
			AU	7859301 A	18-02-2002
			WO	0212161 A1	14-02-2002
WO 03050154	A	19-06-2003	WO	03050154 A2	19-06-2003
			US	2003162961 A1	20-08-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**